

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICANTS : Tohru HASHIOKA, et al.
SERIAL NO. : (To be assigned)
FILED : (Herewith)
FOR : HEAT-SHRINKABLE POLYOLEFIN FILM
GROUP ART UNIT : (Unassigned)
EXAMINER : (Unassigned)

COMMISSIONER FOR PATENTS
P. O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450


CLAIM TO CONVENTION PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

SIR:

Applicants hereby claim the Convention Priority Dates of Japanese Patent Application No. 2002-233693 filed 9 August 2002 and No. 2002-296541 filed 9 October 2002, respectively. To complete the claim to the Convention Priority Dates, certified copies of said Japanese Patent Applications are submitted herewith.

Respectfully submitted,

Dated: 6 August 2003


Cassandra T. Swain
(Reg. No. 48,361)

KENYON & KENYON
1500 K Street, N.W., Suite 700
Washington, DC 20005

Tel: (202) 220-4200
Fax: (202) 220-4201



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 8 月 9 日
Date of Application:

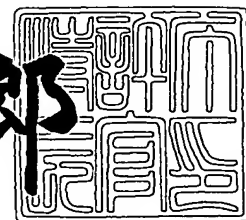
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 3 3 6 9 3
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 3 3 6 9 3]

出 願 人 東 洋 紡 績 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 4 9 1 4



【書類名】 特許願

【整理番号】 CN02-0623

【提出日】 平成14年 8月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B29C 55/12
C08L 67/02

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県犬山市大字木津字前畑 3 4 4 番地 東洋紡績株式
会社 犬山工場内

【氏名】 橋岡 徹

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県犬山市大字木津字前畑 3 4 4 番地 東洋紡績株式
会社 犬山工場内

【氏名】 高林 清蔵

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県犬山市大字木津字前畑 3 4 4 番地 東洋紡績株式
会社 犬山工場内

【氏名】 多保田 規

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県犬山市大字木津字前畑 3 4 4 番地 東洋紡績株式
会社 犬山工場内

【氏名】 小田 尚伸

【特許出願人】

【識別番号】 000003160

【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

【代表者】 津村 準二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱収縮性ポリオレフィン系フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリプロピレン系樹脂と石油系樹脂および環状ポリオレフィン系樹脂を含む基材層 (A) と、基材層 (A) の少なくとも一方の表面にスチレン系樹脂およびポリオレフィン系樹脂を含む内外層 (B) を積層した熱収縮性ポリオレフィン系フィルムでありフィルム主延伸方向の熱収縮率が、 $95^{\circ}\text{C} \times 10$ 秒で 50% 以上であり、主収縮方向と直角方向の降伏点応力が 26MPa 以上であり、かつ内外層 (B) をテトラヒドロフランで溶剤接着させた際の接着強度が 3.0 [N/15mm] 以上であることを特徴とする熱収縮性ポリオレフィン系フィルム。

【請求項 2】 前記基材層 (A) がプロピレン- α -オレフィンランダム重合体 50～70 重量部と石油系樹脂 25～5 重量部および環状オレフィンコポリマー 25～5 重量部とからなる請求項 1 記載の熱収縮性ポリオレフィン系フィルム。

【請求項 3】 前記内外層 (B) がスチレン系樹脂 50～100 重量部およびプロピレン- α -ランダム共重合体 50～0 重量部とからなる請求項 1 および 2 記載の熱収縮性ポリオレフィン系フィルム。

【請求項 4】 フィルムの主収縮方向と直角方向の自然収縮率が 0.5% 未満である請求項 1 乃至 4 記載の熱収縮性ポリオレフィン系フィルム

【請求項 5】 下記式で表される基材層と内外層で積層された積層フィルムの内外層の厚み合計と全体の厚みの比が 0.1～0.4 である請求項 1 乃至 5 記載の熱収縮性ポリオレフィン系フィルム。

厚み比 = 内外層 / (内外層 + 基材層)

【請求項 6】 フィルムの比重が 0.95 以下である請求項 1 乃至 6 記載の熱収縮性ポリオレフィン系フィルム

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、オレフィン系樹脂を主成分とする熱収縮性ポリオレフィン系フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、包装品の、外観向上のための外装、内容物の直接衝撃を避けるための包装、ガラス瓶またはプラスチックボトルの保護と商品の表示を兼ねたラベル包装等を目的として、シュリンクラベルが広範に使用されている。これらの目的で使用されるプラスチック素材としては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン等が知られている。しかしながら、ポリ塩化ビニルラベルは、シュリンク特性には優れるものの、燃焼時に塩素ガスを発生する等の環境問題を抱えている。ポリスチレンやポリエチレンテレフタレートラベルについては、熱収縮性は良好であるものの、ポリエチレンテレフタレートボトルとの比重差が小さいため浮遊分離が困難であり、ポリエチレンテレフタレートボトルのリサイクルをさまたげる。さらに、十分な熱収縮性を得るために、耐熱性の悪い樹脂を使用しており、レトルト殺菌を行うと熔融樹脂による印刷インキ流れを生じるという問題も有する。ポリプロピレンは、ポリエチレンテレフタレートボトルとの比重差が大きく、浮遊分離がし易い上、耐熱性にも優れるが、低温収縮性が不十分である。低温収縮性を改良する目的でポリプロピレンにプロピレン-ブテン-1共重合体を添加する方法および石油樹脂やテルペン樹脂を添加する方法（特開2001-301101公報）等が知られているが、これらの樹脂組成は剛性が低く、製膜後の自然収縮が従来のポリプロピレンと比べて高くなり、経時により巻き締め等のトラブルを発生させる原因にもなる。また剛性を上げるために環状オレフィン系樹脂を内外層に用いる方法（特開2000-246797公報）等が知られているが、これは有機溶剤を用いたセンターシールを施す際の有機溶剤は混合溶剤（テトラヒドロフランとイソプロピルアルコール混合液等）を用いたものが推奨されており、一般的に溶剤シール用として使用されるテトラヒドロフランのみでの接着強度は劣っており、さらなる改良が望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、このような状況下において加熱収縮率、低温収縮率の向上したオレフィン系樹脂組成フィルムであっても自然収縮は従来ポリプロピレン程度であり、溶剤シールを施す際の有機溶剤としてテトラヒドロフランのみを用いても実用上問題のない接着強度が得られる熱収縮性ポリオレフィン系フィルムを提供することにある。

【0004】**【課題を解決するための手段】**

前記の課題を解決する手段を鋭意検討した結果、本願発明完成するに至ったものである。

【0005】

すなわち、本発明の第1の発明によればポリプロピレン系樹脂と石油系樹脂および環状ポリオレフィン系樹脂からなる基材層(A)と、基材層(A)の少なくとも一方の表面にスチレン系樹脂およびポリオレフィン系樹脂からなる内外層(B)を積層した熱収縮性ポリオレフィン系フィルムでありフィルム主延伸方向の熱収縮率が、 $95^{\circ}\text{C} \times 10$ 秒で50%以上であり、主収縮方向と直角方向の降伏点応力が26MPa以上である熱収縮性ポリオレフィン系フィルムが提供される。このような構成をとることにより、自然収縮は従来ポリプロピレン程度であっても加熱収縮率および低温収縮率が向上したフィルムである。また内外層を溶剤接着層として用いる際、テトラヒドロフラン溶液のみで3.0[N/15mm]以上の溶剤接着強度が得られるという利点を有する。

ここでいうポリプロピレン樹脂は、結晶性プロピレン- α -ランダム共重合体等が挙げられる。また溶剤接着強度は次のように測定した値である。すなわち延伸したフィルムにテトラヒドロフランを用いてシールを施し、シール部をフィルムの主延伸方向に15mmの幅に切り取り、それを(株)ボールドウィン社製万能引張試験機「STM-50」にセットし、 180° ピール試験で引張速度200[mm/分]で測定したときの値である。

【0006】

また本発明の第2の発明によれば前記基材層(A)がプロピレン- α -オレフ

インランダム重合体 50～70 重量部と石油系樹脂 25～5 重量部および環状オレフィンコポリマー 25～5 重量部とからなる熱収縮性ポリオレフィン系フィルムが提供される。

【0007】

また本発明の第3の発明によれば前記内外層（B）がスチレン系樹脂 50～100 重量部およびプロピレン- α -ランダム共重合体 50～0 重量部からなる上記の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムが提供される。

【0008】

また本発明の第4の発明によればフィルムの主収縮方向と直角方向の自然収縮率（40℃ 1週間経時）が0.5%未満である上記の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムが提供される。

ここでいう「自然収縮率」とは、フィルムの主延伸方向と直角方向において幅 30mm×長さ 300mm に切り出し（ $n=2$ ）、標線間の距離を正確に測定した値（ a ）。その後速やかに 40℃ に保たれた恒温室において放置し、1週間経過時にサンプルを取り出し標線間の距離を測定した値（ b ）を用い、
自然収縮率 = $((a) - (b)) / (a) \times 100$
の式にて得られた値をいう。

【0009】

また本発明の第5の発明によれば基材層と内外層で積層された積層フィルムの内外層の厚み合計と全体の厚みの比が0.1～0.4の範囲を満足する上記の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムが提供される

【0010】

また本発明の第6の発明によればフィルムの比重が0.95以下を満足する上記の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムが提供される。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態を以下に記述する。本発明の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムはポリプロピレン系樹脂と石油系樹脂および環状ポリオレフィン系樹脂からなる基材層（A）と、基材層（A）の少なくとも一方の表面にスチレン系樹脂

およびポリオレフィン系樹脂からなる内外層 (B) を積層した熱収縮性ポリオレフィン系フィルムでありフィルム主延伸方向の熱収縮率が、 $95^{\circ}\text{C} \times 10$ 秒で 50 % 以上であり、主収縮方向と直角方向の降伏点応力が 26 MPa 以上であり、内外層 (B) をテトラヒドロフランで溶剤接着させた際の接着強度が、3.0 [N/15 mm] 以上である熱収縮性ポリオレフィン系フィルムとする。

【0012】

基材層の構成をポリプロピレン系樹脂と石油系樹脂および環状ポリオレフィン系樹脂としたのは、従来ポリオレフィン系樹脂と石油系樹脂の構成により低温収縮特性を得られることは確認されている。しかしながらこれらの樹脂組成は剛性が低く、製膜後の自然収縮が従来のポリプロピレンと比べて高くなり、経時により巻き締め等トラブルを発生させる場合がある。そこで非晶で高いガラス転移点温度を有する環状ポリオレフィン系樹脂を加えることにより適度な剛性を得られかつ収縮特性を維持できるフィルムを得ることができた。内外層の構成をスチレン系樹脂およびポリオレフィン系樹脂としたのは、スチレン系樹脂は溶剤接着を行う際、最も一般的に用いられているテトラヒドロフラン対しての接着性が確認されており、内外層を溶剤接着層として用いる際に適している。またポリオレフィン系樹脂を加えることにより、基材層と内外層の結合力が高まり、内外層を溶剤接着層として用いた際の相間はいく離等が発生しにくくなり、高い接着力を得られる。接着強度を 3.0 [N/15 mm] 以上としたのは以下の理由による。即ち予め印刷した熱収縮性フィルムを印刷面が内側になるように折り畳んで溶剤接着によりセンターシールを施しチューブ状とする際、センターシール部のシール強度が 3.0 [N/15 mm] 以上であると、このチューブ状としたフィルムを PET ボトル等に被覆ラベルとして使用した際に、ホット充填、ボイル処理、レトルト処理等の熱処理工程において剥離がなく、シール面に波打ち等がなく良好な外観を有する為である。逆にシール強度が 3.0 [N/15 mm] 未満であるとホット充填、ボイル処理、レトルト処理等の熱処理工程において剥離の恐れがあり、シール面の美観を低下させる恐れがある。フィルム主延伸方向の熱収縮率が、 $95^{\circ}\text{C} \times 10$ 秒で 50 % 以上としたのは、 $95^{\circ}\text{C} \times 10$ 秒で 50 % 以上のラベルではガラス瓶、プラスチックボトルに対して良好な被覆を行うことがで

きる。逆に $95^{\circ}\text{C} \times 10$ 秒で 50% 未満のラベルでは熱収縮が少なくガラス瓶、プラスチックボトルに対して被覆後にラベルはがれ等のトラブルが発生する恐れがある。

【0013】

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムのフィルム主収縮方向と直角方向の降伏点応力を 26 MPa 以上としたのは以下の理由による。即ち、フィルムを製膜、スリット工程を経て一定期間の後ユーザーへ製品ロールは届けられる。製膜後ユーザーへ届けられまでの間にフィルム主延伸方向と直角方向への収縮が発生すると製品半径方向への巻き締まりが発生し、使用時ユーザーにおいて巻出し時ブロッキング等のトラブル発生の原因となる。つまり主収縮方向と直角方向の降伏点応力が、26 MPa 以下であるフィルムはフィルムの主収縮方向と直角方向の自然収縮率が 0.5% 以上なりスリット仕上がり後の巻き締まりの発生が予測される。そこで前記のようにフィルム主収縮方向と直角方向の降伏点応力を 26 MPa 以上とした。

【0014】

〔I〕樹脂組成物

基材層

(a) 本発明で用いる結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合とはプロピレンと α -オレフィンとのランダム共重合であり α -オレフィンとしてはエチレンまたは炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンが挙げられ、エチレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1 等を用いることが好ましく、エチレンもしくはブチレンを用いたコポリマーもしくはターポリマーを用いることが特に好ましい。しかしながら、本発明の主旨、即ち、その熱特性と剛性を確保できるものであれば種類を問わず使用することができる。プロピレン- α -オレフィンの比重は 0.96 以下、好ましくは 0.94 以下、さらに好ましくは 0.92 以下であることが望ましい

【0015】

(b) 本発明で用いる石油系樹脂とは、芳香族系石油樹脂を、部分水素添加もしくは完全水素添加することによって得られる樹脂であり、該石油樹脂としては、

例えば荒川化学工業（株）製のアルコンまたはトーネックス（株）製のエスコレッツ等の市販品が挙げられる。石油樹脂の軟化点は 110°C 以上であることが必要であり好ましくは、 125°C 以上である。石油樹脂の軟化点が、 110°C 未満であるとフィルムにべたつきが生じたり、経時変化により白濁する。石油系樹脂の比重は一般的には $0.97\sim 1.04$ である。

【0016】

(c) 環状ポリオレフィンとは一般的な総称であり具体的には、①環状オレフィンの開環共重合体を必要に応じ水素添加した重合体 ②環状オレフィンの付加（共）重合体 ③環状オレフィンとエチレン、プロピレン等 α -オレフィンとのランダム共重合体である上記の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムが提供される。その他に、④前記①～③を不飽和カルボン酸やその誘導体へ変性したグラフト変性体等が例示できる。環状ポリオレフィンとしては特に限定するものではなく、例えばノルボルエンやテトラシクロドデセンが例示できる。環状オレフィン系樹脂の比重は一般的には $1.00\sim 1.05$ である。環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度は $55\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $60\sim 90^{\circ}\text{C}$ である。 55°C 未満では $60^{\circ}\text{C}\times 10$ 秒における主延伸方向の熱収縮率が大きくなりすぎる傾向があり、 100°C を越えると $70\sim 90^{\circ}\text{C}$ における主延伸方向の熱収縮率が小さくなりすぎる傾向がある。

【0017】

内外層

(a) スチレン系樹脂とはスチレン系単量体と共役ジエン系単量体との共重合体である。

スチレン系単量体の例としてはスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレンがあげられる。共役ジエン系単量体としては例えばブタジエン、イソプレン、1,3-ブタジエン等が挙げられ、これらの共役ジエン系単量体の1種または2種以上が含まれる。

これらの共役ジエン系単量体と上記スチレン系単量体とのブロック共重合体が本発明で使用されるスチレン系重合体としてあげられる。これらの中で最も好適にされるブロック共重合体はスチレン系単量体がスチレンであり、共役ジエン系単

量体がブタジエンであるスチレン-ブタジエンブロック共重合体である。ブロック共重合体において、該重合体中のスチレン含有量は15～90重量%である。スチレン含有量が95重量%を越えるとフィルムの対衝撃性が低下してしまい好ましくない。またスチレン含有量が10重量%以下になると溶剤接着性が低下してしまい、内外層を溶剤接着層として用いる際その機能が損なわれる場合が生じる。加えてジエン系単量体は軟質でありこの比率が増加すると十分な剛性を得られずフィルムの主収縮方向と直角方向への自然収縮が大きくなる。その結果フィルムロール半径方向への巻き締まりが発生し、ブロッキング等のトラブルを発生する場合が生じる。

【0018】

(b) プロピレン- α -オレフィン共重合は内外層と基材層の層間の結合力をより強固なものとする目的で添加した。本発明で使用するプロピレン- α -オレフィン共重合体は前記した基材層において使用するものができるものとして挙げたプロピレン- α -オレフィン共重合体の中から選ばれる。

【0019】

(原料配合比)

本発明の積層フィルムの基材層における石油系樹脂の混合割合は基材層を構成する樹脂混合物全体に対して5～25重量%である。また、環状オレフィンの混合割合は基材層を構成する樹脂混合物全体に対して5～25重量%である。石油系樹脂の混合割合が5重量%未満の場合、良好な低収縮特性が得られない場合が生じる。環状ポリオレフィンの混合割合が5重量%未満の場合、十分な剛性を得られずフィルムの主収縮方向と直角方向の自然収縮が大きくなる。その結果、フィルムロール半径方向への巻き締まりが発生し、ブロッキング等のトラブルを発生する場合が生じる。石油系樹脂と環状ポリオレフィンの比重はそれぞれ0.97～1.04、1.00～1.05であり、この合計比率が50重量%を越えると、得られた積層フィルムの比重が0.950以上となる場合が生じ易く、印刷を施した該フィルムを飽和ポリエステル系樹脂製ボトルの被覆用として使用した場合、リサイクル時に液比重法により精度よく分別しにくくなることがある。また内外層におけるスチレン系樹脂の比率は50～100重量%である。スチレ

ン系樹脂の割合が50重量%未満の場合、内外層を溶剤接着層として用いる際、十分な溶剤接着性が得られず、その機能が損なわれる場合が生じる。

【0020】

(基材層、内外層 各層の厚み)

本発明における内外層の厚み合計と全体の厚みの比は0.1～0.4の範囲が良好であり0.15～0.35がより好ましい。この値が0.1よりも小さくなると内外層を溶剤接着層として用いる際、十分な溶剤接着性が得られず、その機能が損なわれる場合が生じる。この値が0.4よりも大きくなると積層フィルムの比重が0.950以上となる場合が生じやすくなる。

【0021】

(その他の成分)

本発明の効果を阻害しない範囲で、酸化防止剤、帯電防止剤、中和剤、造核剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤等を添加することができる。また、本発明の効果を阻害しない範囲で、より一層の収縮特性向上を目的として、プロピレン-ブテン-1共重合体、ポリブテン-1、線状低密度ポリエチレン等、公知の収縮特性向上成分を添加してもよい。

【0022】

[II] シュリンクラベル用フィルムの成形方法

本発明の熱収縮性ポリプロピレン系シュリンクラベル用フィルムは上記のポリプロピレン系樹脂組成物をインフレーション法、フラット状延伸方法等の公知の成形方法を用いて成形することができるが、本発明においてはフラット状延伸法、特にテンター一軸延伸法を用いることが好ましい。

【0023】

上記の方法により溶融押出し後、公知の方法により、少なくとも一軸方向に2倍以上延伸して、本発明のシュリンクラベル用フィルムを製造する。延伸方向は、一軸方向以上であればよいが、ラベルの流れ方向に対して直角である方向へのみ1軸延伸することが好ましい。また、延伸倍率が2倍未満であると、十分な収縮率が得られない。また、収縮率を向上させる目的より、でき得るかぎり低温で延伸することが好ましく、特に未延伸シートに予熱をかける工程がある場合は、

予熱温度を成型可能な範囲内で、でき得る限り低くすることが収縮率向上の観点から好ましい。

【0024】

本発明のシュリンクラベル用の厚みは、特に限定されないが、 $100\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $30\sim 80\mu\text{m}$ である。さらに、本発明のシュリンクラベル用フィルムは多層ラベル用フィルムであり、積層方法としては、多層共押出法やドライラミネート法等が挙げられる。

【0025】

[III] 熱収縮性フィルムの用途

本発明の熱収縮性ポリブレン系シュリンクラベル用フィルムは、良好な加熱収縮特性を持ちPETボトル用表示ラベル用材料、瓶容器用表示ラベル用材料等としての実用特性を有している。また、低温収縮率が向上しているため、高速ラベル包装性に優れ、特に予め低温充填されたペットボトルや瓶容器へのラベル包装に適してしている。あわせて耐熱性というポリブレン系樹脂の特長を生かし、高温充填されたPETボトル用表示ラベル用材料として好適に用いることができる。

【0026】

【実施例】

次に本発明の内容および効果を実施例によって説明するが、本発明は、その要旨を逸脱しないかぎり以下の実施例に限定されるものではない。尚、本明細書中における特性値の測定方法は以下の通りである。

【0027】

(降伏点応力)

TENSILON/UTM-III (TOYO MEASURING INSTRUMENTS, CO. LTD) を用いて、フィルムの主延伸方向と直角方向において、雰囲気温度 23°C 、チャック間を 100mm として、幅 15mm のフィルム試験片を引張速度 200mm/分 で引張り試験を行い、引張応力-ゆがみ曲線を作成した。降伏点応力 (単位: MPa) は、引張応力-ゆがみ曲線の始めの極大点部分を用いた。

【0028】

(自然収縮率)

弾力性評価として、フィルムの自然収縮率を求めた。

フィルムの主延伸方向と直角方向において幅30mm×長さ300mmに切り出し(n=2)、標線間の距離を正確に測定(a)。その後速やかに40℃に保たれた恒温室において放置。1週間経時にサンプルを取り出し標線間の距離を測定(b)

$$\text{自然収縮率} = ((a) - (b)) / (a) \times 100$$

の式にて自然収縮率の計算をおこなった。

【0029】

(ヘイズ)

NDH-1001DP(日本電色工業株式会社)を用いて、JISK7105に準拠し測定した。

【0030】

(加熱収縮率)

延伸したフィルムを10cm×10cmの正方形に、その一辺がフィルム流れ方向と平行になるように切り出し、これを所定の温度に加熱した水槽に10秒間浸漬した。10秒経過後、直ちに別途用意した23℃の水槽に20秒間浸漬した後、フィルムの主収縮方向、その直行方向各々の長さを測定し、加熱収縮率を求めた。

【0031】

(溶剤接着強度)

延伸したフィルムにテトラヒドロフランを用いてシールを施した。シール部をフィルムの主延伸方向に15mmの幅に切り取り、それを(株)ボールドウィン社製 万能引張試験機 STM-50にセットし、180°ピール試験で引張速度200mm/分で測定した。

【0032】

(フィルム比重)

J I S K 7 1 1 2 に準拠して、密度こうばい管法により測定したフィルムの密度と温度 23℃における水の密度との比により、フィルムの比重を計算した。

【0033】

(実施例 1)

基材層にはプロピレン-ブテンランダム共重合体（住友化学工業（株）社製 S P X 7 8 H 3）26重量部、プロピレン-エチレンランダム共重合体（住友化学工業（株）社製 S 1 3 1）30重量部、石油樹脂（荒川化学工業（株）社製 アルコン P 1 4 0）19重量部、環状ポリオレフィン（三井化学（株）社製 A P E L 8 0 0 8 T）25重量部を混合した混合物を使用した。内外層にはプロピレン-エチレン-ブテンランダム共重合体（住友化学工業（株）社製 F L 6 7 4 1 G）38.6重量部、水添ブタジエンスチレンラバー50重量部、帯電防止剤（グリセリン6重量%とホモポリプロピレン96重量%）6重量部、アンチブロッキング剤（平均粒径7.0 μ mのポリメチルメタアクリレートの架橋体からなる粒子 10重量%とホモポリプロピレン90重量%）2重量部、滑り助剤 I（エルカ酸アミド5重量%とホモポリプロピレン95重量%）0.4重量部および滑り助剤 II（ベヘミン酸アミド重量2%とホモポリピレン98重量%）3重量部を混合した混合物とをそれぞれ別の押出機に投入し、230℃でTダイより共押出しし、20℃に保持した冷却ロールで冷却固化させた後、105℃で24秒予熱後、75℃で横方向に6倍テンター延伸し、次いで同テンター内で巾方向に8%弛緩させつつ70℃で43秒かけて徐冷してフラット状の熱収縮性フィルムを得た。

【0034】

このフィルムの厚さは内外層が各々6 μ m、基材層が38 μ mでトータルの厚さは50 μ mであった。このフィルム主延伸方向の熱収縮率は95℃×10秒で50%以上の値が得られた。このフィルムの主延伸方向と直角方向の降伏点応力を測定したところ26 MPa以上の値が得られ、フィルムの主延伸方向と直角方向の自然収縮率（MD）も0.5%以下の値を得られた。またテトラヒドロフランを溶剤とする接着強度は3.0 [N/15mm]以上の値を得られた。表1には降伏点応力、自然収縮率、外観（ヘイズ）、溶剤接着強度、80℃、95℃で

の熱収縮率、比重を示す。

【0035】

(実施例 2)

基材層にはプロピレン-ブテンランダム共重合体 30 重量部、プロピレン-エチレンランダム共重合体 34 重量部、石油樹脂（荒川化学工業（株）社製 アルゴン P140）21 重量部、環状ポリオレフィン（三井化学（株）社製 APEL8008T）15 重量とし内外層は実施例 1 と同様にして熱収縮性フィルムを成形した。このフィルム主延伸方向の熱収縮率は $95^{\circ}\text{C} \times 10$ 秒で 50% 以上の値が得られた。このフィルムの主延伸方向と直角方向の降伏点応力を測定したところ 26 MPa 以上の値が得られ、フィルムの主延伸方向と直角方向の自然収縮率（MD）も 0.5% 以下の値を得られた。またテトラヒドロフランを溶剤とする接着強度は 3.0 [N/15 mm] 以上の値を得られた。表 1 には降伏点応力、自然収縮率、外観（ヘイズ）、溶剤接着強度、 80°C 、 95°C での熱収縮率、比重を示す。

【0036】

(比較例 1)

基材層にはプロピレン-ブテンランダム共重合体 35 重量部、プロピレン-エチレンランダム共重合体 40 重量部、石油樹脂（荒川化学工業（株）社製 アルゴン P140）25 重量部とし内外層は実施例 1 と同様にしてシュリンクラベル用フィルムを成形した。このフィルム主延伸方向の熱収縮率は $95^{\circ}\text{C} \times 10$ 秒で 50% 以上の値が得られた。このフィルムの主延伸方向と直角方向の降伏点応力を測定したところ 26 MPa 以下の値であり、フィルムの主延伸方向と直角方向の自然収縮率（MD）も 0.5% を超える値となった。評価結果は表 1 に示す。

【0037】

(比較例 2)

基材層にはプロピレン-ブテンランダム共重合体 35 重量部、プロピレン-エチレンランダム共重合体 40 重量部、環状ポリオレフィン（三井化学（株）社製 APEL8008T）25 重量部とし内外層は実施例 1 と同様にしてシュ

リンクラベル用フィルムを成形した。このフィルムの主延伸方向と直角方向の降伏点応力を測定したところ 26 MPa 以上の値であり、フィルムの主延伸方向と直角方向の自然収縮率 (MD) も 0.5% 以下の値を得られた。しかしながら、このフィルム主延伸方向の熱収縮率は 95℃×10 秒で 50% 以下の値であった。評価結果は表 1 に示す。

【0038】

(比較例 3)

基材層にはプロピレン-ブテンランダム共重合体 35 重量部、プロピレン-エチレンランダム共重合体 40 重量部、石油樹脂 (荒川化学工業 (株) 社製 アルコン P 140) 25 重量部を混合した混合物とし内外層には環状ポリオレフィン (三井化学 (株) 社製 APEL 8008T) 95 重量部、帯電防止剤 (AS 成分 20 重量%、ポリエチレン 80 重量%) 2 重量部アンチブロッキング剤 (10 μm ポリメチルメタアクリレート 10 重量%、ポリエチレン 90 重量%) 3 重量部を混合した混合物とし実施例 1 と同様にしてシュリンクラベル用フィルムを成形した。このフィルム主延伸方向の熱収縮率は 95℃×10 秒で 50% 以上の値を得、このフィルムの主延伸方向と直角方向の降伏点応力を測定したところ 26 MPa 以上の値を得た。しかしながら、テトラヒドロフランを溶剤とする接着強度は 3.0 [N/15 mm] 以下の値となった。評価結果は表 1 に示す。

【0039】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
降伏点応力 [MPa]	31.72	29.75	22.77	26.40	33.66
自然収縮率 (MD) [%]	-0.22	0.20	0.97	0.47	0.00
実用評価	○	○	×	○	○
外観 ヘイズ[%]	7.50	6.50	4.70	7.70	5.20
溶剤接着強度 [N/15mm] 溶剤:テトラヒド・フラン	3.55	3.24	4.90	4.43	2.39
実用評価	○	○	○	○	×
熱収縮率 [%]					
(80℃) MD	1.0	2.5	3.8	2.3	-0.5
TD	35.5	31.0	26.0	26.3	42.5
(95℃) MD	1.0	2.0	4.1	3.0	-2.0
TD	59.0	57.0	53.0	48.0	67.5
比重	0.930	0.922	0.909	0.910	0.946

自然収縮率 実用評価

- : サンプルフィルムをスリット後 40℃環境下で 12 時間経時、その後ロールを巻きだした際、ブロッキング 収縮シワの発生なかった
- × : 同上の処理の後、ロールを巻きだした際にブロッキングがあり、破断発生。収縮シワも全長にみられた

溶剤接着強度 実用評価

- : シール部を指で剥がした際に重い抵抗があり、多少の力を要する。
- × : シールを指で剥がした際に軽い抵抗がある程度で問題なく剥がせる。

*1): MD フィルムの主延伸方向と直角方向の測定値

*2): TD フィルムの主延伸方向の測定値

【0040】

【発明の効果】

本願発明の熱収縮性フィルムは、シュリンクラベルとして十分な収縮特性を得

られるだけでなく、フィルムの主延伸方向と直角方向の弾性を保つことにより自然収縮率の悪化に起因する加工不良が解消された。また溶剤接着の際、一般的に使用されるテトラヒドロフランで十分な接着強度が得られる、熱収縮性ポリオレフィン系フィルムを提供できることになった。

【書類名】 要約書

【要約】 加熱収縮率、低温収縮率の向上したオレフィン系樹脂組成フィルムであっても自然収縮は従来ポリプロピレン程度であり、溶剤シールを施す際の有機溶剤としてテトラヒドロフランのみを用いても実用上問題のない接着強度が得られる熱収縮性ポリオレフィン系フィルムを提供すること。

【解決手段】 ポリプロピレン系樹脂と石油系樹脂および環状ポリオレフィン系樹脂からなる基材層（A）と、基材層（A）の少なくとも一方の表面にスチレン系樹脂およびポリオレフィン系樹脂からなる内外層（B）を積層した熱収縮性ポリオレフィン系フィルムでありフィルム主延伸方向の熱収縮率が、 $95^{\circ}\text{C} \times 10$ 秒で5.0%以上であり、主収縮方向と直角方向の降伏点応力が26 MPa以上、接着強度が3.0 [N/15 mm] 以上である熱収縮性ポリオレフィン系フィルム。

【選択図】 なし

特願 2002-233693

出願人履歴情報

識別番号

[000003160]

1. 変更年月日 1990年 8月10日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
氏 名 東洋紡績株式会社
2. 変更年月日 2003年 4月 9日
[変更理由] 名称変更
住所変更
住 所 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
氏 名 東洋紡績株式会社